

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-104079

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C10K 1/10

B01D 53/58

(21)Application number : 10-277264

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : OGAWA SHIGENORI
NAKAMURA YOICHI
TAWARA TOSHIHIDE

(54) METHOD FOR REMOVING AMMONIA FROM COKE OVEN GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method whereby the operation instability in the regeneration step is overcome and a long stable operation is made possible in a method for removing ammonia from a coke oven gas by using an aq. ammonium phosphate soln. as an absorption medium.

SOLUTION: In this method, ammonia is removed from a coke oven gas by causing ammonia contained in the coke oven gas to be absorbed and thus removed by an aq. lean ammonium phosphate soln., heating the resultant aq. rich ammonium phosphate soln. to separate ammonia and to regenerate an aq. lean ammonium phosphate soln., and circulating and reusing the aq. ammonium phosphate soln. In this case, an antifoaming agent or coal tar is added to the aq. ammonium phosphate soln. circulated and reused or the content of suspended solids (SS component) of the aq. ammonium phosphate soln. is kept at 10 ppm or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-104079

(P2000-104079A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 1 0 K 1/10		C 1 0 K 1/10	4 D 0 0 2
B 0 1 D 53/58		B 0 1 D 53/34	1 3 1 4 H 0 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-277264

(22) 出願日 平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(72) 発明者 小川 重徳

千葉県君津市君津1番地 新日鐵化学株式会社君津製造所内

(72) 発明者 中村 祥一

千葉県君津市君津1番地 新日鐵化学株式会社君津製造所内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コークス炉ガスのアンモニア除去方法

(57) 【要約】

【課題】 吸収媒体としてリン酸アンモニウム水溶液を用いるコークス炉ガスのアンモニア除去方法において、再生工程における操業不安定を解消し、長期間の安定操業を可能とする方法を提供する。

【解決手段】 コークス炉ガスに含有されるアンモニアをリンリン酸アンモニウム水溶液に吸収除去し、生成したリッチリン酸アンモニウム水溶液を加熱してアンモニアを分離すると共にリンリン酸アンモニウム水溶液を再生し、リン酸アンモニウム水溶液を循環使用することからなるコークス炉ガスからアンモニアを除去する方法において、循環使用するリン酸アンモニウム水溶液に消泡剤又はコールタール類を添加するか、あるいはリン酸アンモニウム水溶液の浮遊固体成分 (SS分) を10 ppm 以下に維持するコークス炉ガスのアンモニア除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コークス炉ガスに含有されるアンモニアをリンリン酸アンモニウム水溶液に吸収除去し、生成したリッチリン酸アンモニウム水溶液を加熱してアンモニアを分離すると共にリンリン酸アンモニウム水溶液を再生し、リン酸アンモニウム水溶液を循環使用することからなるコークス炉ガスからアンモニアを除去する方法において、循環使用するリン酸アンモニウム水溶液に消泡剤又はコールタール類を添加することを特徴とするコークス炉ガスのアンモニア除去方法。

【請求項 2】 コークス炉ガスに含有されるアンモニアをリンリン酸アンモニウム水溶液に吸収除去し、生成したリッチリン酸アンモニウム水溶液を加熱してアンモニアを分離すると共にリンリン酸アンモニウム水溶液を再生し、リン酸アンモニウム水溶液を循環使用することからなるコークス炉ガスからアンモニアを除去する方法において、リン酸アンモニウム水溶液の浮遊固体成分（SS 分）を 10 ppm 以下に維持することを特徴とするコークス炉ガスのアンモニア除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コークス炉ガスに含有されるアンモニアを効率的に吸収除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 石炭のコークス化で発生するコークス炉ガスは、主に燃料として使用される。コークス炉ガスは、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等の有用成分を含有するほか、アンモニア、硫化水素、シアン化水素などそれ自体が有害物質で、燃焼すると窒素酸化物や硫黄酸化物等の環境汚染物質を生成する成分を含有する。それゆえ、コークス炉ガスの使用に先立って、これらの有害成分を除去するガス精製が行われる。

【0003】 従来、コークス炉ガス中のアンモニアは硫安として回収されていたが、硫安の市場価値が低下し、採算の採れない方法となった。このため、硫安を生産しないアンモニア除去プロセスが開発されるに至った。典型的な方法には、吸収媒体としてリン酸アンモニウム水溶液を用いてコークス炉ガスのアンモニアを吸収除去し、液体アンモニアとして回収する方法（Phosam 法）が知られている。また、吸収媒体として水のみを用いる方法も提案されているが、アンモニア以外に硫化水素も吸収されるので、後工程が複雑になり精製費用が高くなる。

【0004】 一方、特公昭 49-43243 号公報には、リンリン酸アンモニウム水溶液（アンモニア／リン酸のモル比：1.5 未満）を用い、これとコークス炉ガスの接触によりアンモニアを吸収除去し（吸収工程）、生成したリッチリン酸アンモニウム水溶液（アンモニア／リン酸のモル比：1.5 以上）を加熱してアン

モニアを分離すると共にリンリン酸アンモニウムを再生し（再生工程）、リン酸アンモニウム水溶液を吸収工程に循環し、一方回収されたアンモニアは窒素酸化物を生じないように燃焼分解する方法（NASCO 法）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、吸収媒体としてリン酸アンモニウム水溶液を用いる方法では、吸収工程の吸収塔とは異なり、再生工程のストリッパーではその内部温度が 100℃ 以上の高温状態にあり、処理液であるリン酸アンモニウム水溶液が塔内を定常的に落下せず、操業が不安定になることが多い。操業不安定になると、再生工程の熱源として設置されたリボイラーの液面が低下する状況となって現れる。この操業不安定は、アンモニア除去設備を定期修理したのち数か月間に頻繁に発生する。このため、吸収工程でのコークス炉ガス処理量を減らしたり、再生工程への加熱用スチーム量を減らしたり、その他再生工程設備の改善などによる対応を余儀なくされ、ガス精製費用のコストアップを招いていた。

【0006】 したがって、本発明の目的は、吸収媒体としてリン酸アンモニウム水溶液を用いるコークス炉ガスのアンモニア除去方法において、再生工程における操業不安定を解消し、長期間の安定操業を可能とする方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、コークス炉ガスに含有されるアンモニアをリンリン酸アンモニウム水溶液に吸収除去し、生成したリッチリン酸アンモニウム水溶液を加熱してアンモニアを分離すると共にリンリン酸アンモニウム水溶液を再生し、リン酸アンモニウム水溶液を循環使用することからなるコークス炉ガスからアンモニアを除去する方法において、循環使用するリン酸アンモニウム水溶液に消泡剤又はコールタール類を添加することを特徴とするコークス炉ガスのアンモニア除去方法である。

【0008】 また、本発明は、コークス炉ガスに含有されるアンモニアをリンリン酸アンモニウム水溶液に吸収除去し、生成したリッチリン酸アンモニウム水溶液を加熱してアンモニアを分離すると共にリンリン酸アンモニウム水溶液を再生し、リン酸アンモニウム水溶液を循環使用することからなるコークス炉ガスからアンモニアを除去する方法において、リン酸アンモニウム水溶液の浮遊固体成分（SS 分）を 10 ppm 以下に維持することを特徴とするコークス炉ガスのアンモニア除去方法である。

【0009】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる消泡剤としては、消泡性を有する物質であればよく、例えばシリコン類、高級アルコール類、脂肪酸エステル類などが挙げられる。特に、消泡速

度、持続性等の消泡効果の観点から、脂肪酸エステル類が好ましい。脂肪酸エステル類としては、丸和物産(株)のクリトップ(商標)を有利に使用することができる。

【0010】また、コールタールやその一次蒸留物例えばタール軽油等のコールタール類を添加しても、上記の消泡剤と同様な消泡効果が認められる。なお、コールタール類を添加した場合、あるいはコークス炉ガス処理操作によりリン酸アンモニウム水溶液にコールタール分が徐々に吸収され、リン酸アンモニウム水溶液にコールタール分が浮遊する状態(コールタール比重1.18/リン酸アンモニウム水溶液1.2)になった場合、コールタール類が再生工程に流入すると再生塔のトレイが閉塞するなどの支障を生ずることがあるので、コールタール類を静置分離するか、抽出分離するなど適当な方法で除去することがよい。

【0011】リン酸アンモニウム水溶液の発泡を抑制するには、循環するリン酸アンモニウム水溶液に予め所定量の消泡剤又はコールタール類を添加しておいてもよいが、費用対効果の面から発泡現象が認められたときに添加することがよい。リン酸アンモニウム水溶液の発泡は、再生工程の加熱源として設置されたリボイラーの液面低下として観測されるので、液面低下が観測されたとき速やかに添加するとよい。

【0012】消泡剤の添加量は、リン酸アンモニウム水溶液の発泡を抑えることができればよく、通常、リン酸アンモニウム水溶液に対し5~100ppm程度、好ましくは10~20ppm程度添加することがよい。また、コールタール類の添加量は、多すぎるとストリッパーのトレイ閉塞など障害を生じるので、前記消泡剤と同量又はそれ以下にするとよい。

【0013】さらに、本発明者らがリン酸アンモニウム水溶液の発泡原因を精査した結果、発泡しないリン酸アンモニウム水溶液では浮遊固体成分(Suspended-Solid:SS分)が5ppm程度であるのに対し、発泡したリン酸アンモニウム水溶液ではSS分が15ppm程度まで増加していることが判明した。したがって、発泡現象を抑えるには、リン酸アンモニウム水溶液中のSS分を低く抑えること、具体的には10ppm以下、好ましくは7ppm以下に維持することが必要である。

【0014】リン酸アンモニウム水溶液のSS分を制御するには、リン酸アンモニウム水溶液の流路にフィルター等の濾過装置を設けたり、リン酸アンモニウム水溶液を一部抜き出し、これに高分子凝集剤等を添加してSS分を凝集沈降させるなどの方法が挙げられる。

【0015】前記のコールタール類によって消泡効果が発揮されるのは、次のような理由によるものと推定される。もともと、粗製コークス炉ガスには微量のコールタール分がミストとして含まれる。そのため、設備の定期修理後3カ月程度経過するとコールタール分がリン酸ア

ンモニウム水溶液に徐々に蓄積される。したがって、別に消泡剤やコールタール類を添加しなくても、このコールタール分によって発泡原因となるSS分が凝集され、発泡が抑えられるものと考えられる。

【0016】本発明のコークス炉ガスのアンモニア除去方法は、吸収媒体としてリン酸アンモニウム水溶液を用いるアンモニア除去方法であれば適用でき、例えばPhosam法やNASCO法などに効果的に適用できる。これらのアンモニア除去方法における吸収工程及び再生工程の条件は、当初のものを変更する必要はなく、リン酸アンモニウム水溶液に消泡剤やコールタール類を所定量添加したり、SS分を所定量以下に抑えればよい。アンモニア除去処理のいずれの工程で行うかは、特に限定されず、装置及び操業条件に応じて適宜選択すればよいが、再生工程(ストリッパー)における発泡現象を抑制することが目的であることから、ストリッパーに装入される直前のアンモニア含有リン酸アンモニウム水溶液にこれらを添加することが好ましい。

【0017】以下、図面に基づき本発明を説明する。図1は、コークス炉ガス中のアンモニアをリン酸アンモニウム水溶液で吸収除去し、ストリッパーでアンモニアを分離した後、これを無害燃焼するNASCO法の一例を示すフローシートである。

【0018】粗製コークス炉ガス1は吸収塔2の底部から導入され、塔内の充填物層3を上昇し、吸収塔2の上部から供給されるリーンリン酸アンモニウム水溶液(L液)4と向流接触し、ガス中のアンモニアが吸収除去され、塔頂から脱アンモニアコークス炉ガス5として次工程に送られる。ここで、L液とはアンモニアに対するリン酸の比が1.5より小さいリン酸アンモニウム水溶液であり、その比が1.5より大きいリン酸アンモニウム水溶液をリッチリン酸アンモニウム水溶液(R液)とする。

【0019】アンモニアを吸収したR液6は、吸収塔2の塔底から抜き出され、R液タンク7、ポンプ8を経て熱交換機9により所定温度に昇温されたのちストリッパー10の上部に装入される。ストリッパー10では、吹き込みスチーム11とリボイラー12によりR液6が加熱され、塔頂からアンモニアが追い出され、塔底からL液4が得られる。L液4はクーラー14で冷却されたのちL液タンク15、ポンプ16を経て吸収塔2へ循環され、再びアンモニアの吸収除去に使用される。

【0020】ストリッパー10の塔頂からアンモニア、水と若干の不純物を含有する混合物13が得られ、熱交換機9及びコンデンサー17で冷却されたのちレシーバー18に送られる。レシーバー18では分縮により濃厚なアンモニア蒸気19が得られ、残ったアンモニア水19はストリッパー10に循環される。レシーバー18からの濃厚なアンモニア蒸気は、燃焼炉20へ送られ、排ガス中に窒素酸化物、硫酸酸化物等の大気汚染物質を発

生させることなく無害燃焼される。燃焼炉20の廃熱ボイラー21で発生したスチーム22は、ストリッパー10の熱源として有効利用される。

【0021】

【実施例】参考例

濃度35重量%のリン酸アンモニウム水溶液を入れたガラス容器を75℃の恒温槽に保持し、散気管から窒素ガスをガラス容器に吹き込んでリン酸アンモニウム水溶液を発泡させた。発泡後に表1に示す消泡剤又はコールタールをマイクロシリンジを用いて消泡剤濃度が17ppmになるように添加して、消泡効果(消泡速度、持続性)を観察した。結果を表1に示す。なお、消泡速度は消泡剤等を添加したから発泡が消失するまでの時間を示し、持続性は消泡剤を添加してから30分経過するまでの消泡状態であり、◎は消泡状態を維持したことを示し、○は30分経過後に再発泡したことを示す。

【0022】

【表1】

種 類	消泡速度	持続性
シリコーン類	瞬時	○
高級アルコール類	数分	◎
脂肪酸エステル類	数秒	◎
コールタール	数秒	◎

【0023】実施例1

図1に示す NASCO法アンモニア除去設備において、アンモニア9g/Nm³、硫化水素5g/Nm³、シアン化水素2g/Nm³を含有する粗製コークス炉ガス105,000Nm³/hは、吸収塔2の塔底から導入され、塔頂から供給されるアンモニア/リン酸のモル比1.3のリン酸アンモニウム水溶液(L液)32t/hとの向流接触により、ガス中のアンモニアの97%が吸収され、塔底からアンモニア/リン酸のモル比1.9のリン酸アンモニウム水溶液(R液)37t/hが得られた。

【0024】吸収塔2では、気液の接触をよくするため、上段に74t/h、中段、下段に182t/hのリン酸アンモニウム水溶液がそれぞれ自己循環された。吸収塔の塔底から抜き出されたR液は、ストリッパーの塔頂蒸気と熱交換されたのちストリッパー10に装入された。

【0025】4.5kg/cm²・Gに加圧されたストリッパー10の塔底から、10t/hのスチームの一部が直接吹き込まれ、残りがリボイラー12に供給された。この供給割合は系の水バランスによって決められる。ストリッパー10では、装入されたR液は加熱分解され、塔底からL液、塔頂からアンモニアと水の混合蒸気が得られた。塔底からのL液はクーラー14で冷却され、吸収塔2に再循環された。塔頂からのアンモニア蒸気は、熱交

換機9、コンデンサー17を経てレシーバー18で85℃程度に分縮されて、濃度90%のアンモニア蒸気95kg/hが得られ、非凝縮物はストリッパー10の塔頂に還流された。アンモニア蒸気は燃焼炉20に送られ、ここで無害燃焼され、発生したスチームはストリッパー10の熱源として利用された。

【0026】上記の NASCO法アンモニア除去設備の操作において、定期修理後にリボイラー12の液面が正常レベルより50cm下がり、不安定な操作となったので、R液タンク7に消泡剤として脂肪酸エステル類「クリトプF-322」(丸和物産(株)製)を濃度が17ppmになるように添加して操作を行った。その結果、リボイラー12の液面は正常レベルに復旧し、本設備の処理能力(105,000Nm³/h)を最大限に活用できた。

【0027】実施例2

消泡剤の「クリトプF-322」の代わりにコールタールを用いた以外は実施例1と同様に操作したところ、実施例1と同様に安定な操作を継続することができた。

【0028】比較例1

実施例1の NASCO法アンモニア除去設備が定期修理後にリボイラー12の液面が正常レベルより50cm下がり、不安定な操作となった。そのため、リボイラー12へのスチーム供給量を50%カットせざるを得ず、コークス炉ガス処理能力は80,000Nm³/hに低下した。この間、別系列の硫安法アンモニア除去設備でのコークス炉ガス処理を増やさざるを得なかった。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、吸収媒体としてリン酸アンモニウム水溶液を用いるコークス炉ガスのアンモニア除去設備において、再生工程に装入されるリン酸アンモニウム水溶液に消泡剤又はコールタール類を添加することにより、再生工程における操作不安定を解消し、設備の長期間安定操作が可能となり、設備のガス処理能力を最大限に発揮させることができた。すなわち、従来のように再生工程のストリッパー内部における気液接触効率を下げる必要がなく、また発泡による負荷低減のために気液接触の安定操作範囲を外れた領域、例えばウィーピング(weeping)領域で操作するなどの必要もなくなった。

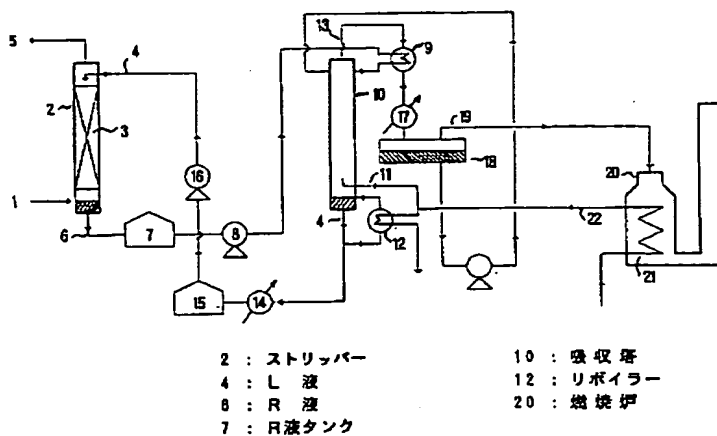
【図面の簡単な説明】

【図1】NASCO法アンモニア除去設備の一例を示すフローシートである。

【符号の説明】

- 2 : ストリッパー
- 4 : L液
- 6 : R液
- 7 : R液タンク
- 10 : 吸収塔
- 12 : リボイラー
- 20 : 燃焼炉

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月15日（1999. 7. 15）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

2 : 吸収塔
4 : L液
6 : R液

7 : R液タンク

10 : ストリッパー

12 : リボイラー

20 : 燃焼炉

【手続補正2】

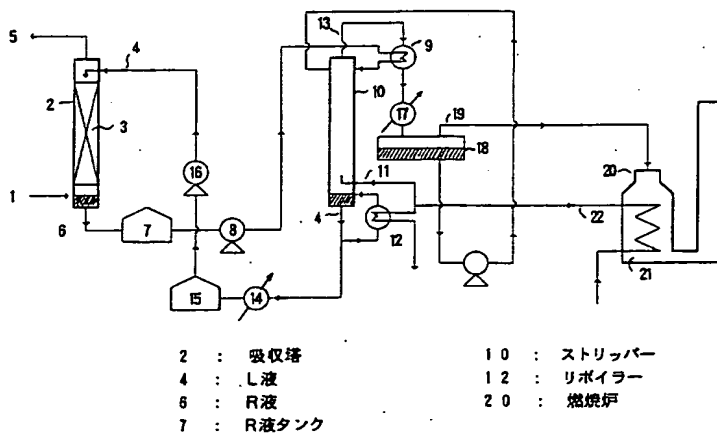
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田原 年英
千葉県君津市君津1番地 新日鐵化学株式
会社君津製造所内

Fターム(参考) 4D002 AA13 AC03 BA02 CA01 DA18
EA06 EA08 EA13 FA01 GA01
GB08 HA02 HA04
4H060 AA01 BB23 CC13 CC18 DD21
FF04 FF13 FF18